

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-27634

(P2000-27634A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1	F 0 1 N 3/28	3 0 1 F
B 0 1 D 53/86	Z A B	3/08	A
53/94			B
F 0 1 N 3/08		3/24	E
		B 0 1 D 53/36	Z A B
審査請求 有 請求項の数 1 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-162840

(22)出願日 平成11年5月7日(1999.5.7)

(31)優先権主張番号 1 9 8 2 0 8 2 8 . 6

(32)優先日 平成10年5月9日(1998.5.9)

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 599034309

ダイムラークライスラー・アクチエンゲゼルシャフト

DaimlerChrysler AG

ドイツ連邦共和国シユトウツトガルト・エツプレシユトラーセ225

(72)発明者 ブリギッテ・コンラード

ドイツ連邦共和国ブラウシユタイン・ネリーザクスーシユトラーセ14

(74)代理人 100062317

弁理士 中平 治

最終頁に続く

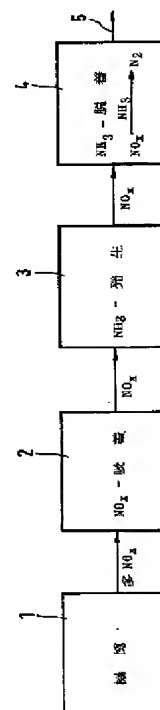
(54)【発明の名称】 窒素酸化物の放出を減少する排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【目的】 排気ガス浄化装置において、自動車機関排気ガスのような燃焼廃ガスの窒素酸化物含有量を効果的にかつ比較的僅かな費用で減少し、燃焼過程をできるだけ高い希薄運転比率で行う。

【構成】 内燃機関用排気ガス浄化装置は、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニア $\text{NH}_3$ を発生する第1の触媒装置3と、第1の触媒装置3の後に接続される第2の触媒装置4とを持ち、第2の触媒装置4が、濃厚な排気ガス組成では第1の触媒装置3により発生されるアンモニアを一時貯蔵し、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物 $\text{NO}_x$ に、一時貯蔵されているアンモニアを還元剤として使用して還元反応を受けさせる。本発明により、第1の触媒装置3の前に接続される第3の触媒装置2が、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を一時貯蔵し、濃厚な排気ガス組成では前もって一時貯蔵されている窒素酸化物を再び遊離する。

FIG. 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス浄化装置であって、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）を発生する第1の触媒装置（3）と、第1の触媒装置（3）の後に接続される第2の触媒装置（4）とを持ち、第2の触媒装置（4）が、濃厚な排気ガス組成では第1の触媒装置（3）により発生されるアンモニアを一時貯蔵し、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）に、一時貯蔵されているアンモニアを還元剤として使用して還元反応を受けさせるものにおいて、第1の触媒装置（3）の前に接続される第3の触媒装置（2）が、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を一時貯蔵し、濃厚な排気ガス組成では前もって一時貯蔵されている窒素酸化物を再び遊離することを特徴とする、窒素酸化物の放出を減少する排気ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニアを発生する第1の触媒装置と、第1の触媒装置の後に接続される第2の触媒装置とを持ち、第2の触媒装置が、濃厚な排気ガス組成では第1の触媒装置により発生されるアンモニアを一時貯蔵し、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物に、一時貯蔵されているアンモニアを還元材として使用して還元反応を受けさせる、窒素酸化物の放出を減少する排気ガス浄化装置に関する。ここで“濃厚な排気ガス組成”及び“希薄な排気ガス組成”という概念は、濃厚運転即ち排気ガスを燃焼過程の理論比より上にある燃料比率で生じる排気ガスの組成、及び希薄運転即ち理論比より下にある燃料比率で生じる排気ガス比率を意味する。このような排気ガス浄化装置は、自動車機関の窒素酸化物放出を低く保つため、例えばこのような機関のために使用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】例えば自動車内燃機関について、窒素酸化物の放出を少なくするため内燃機関を交互に希薄運転及び濃厚運転で運転し、付属する排気ガス浄化装置に1つ又は複数の並列な窒素酸化物吸着触媒を設け、希薄運転段階ではこの触媒が窒素酸化物を吸着し、濃厚運転段階では再び脱着して、排気ガス再循環又は他の技術により窒素酸化物を減少することは公知である。

【0003】更に供給される排気ガスに含まれる窒素酸化物を窒素に還元するため、窒素酸化物還元剤を外部から添加する排気ガス浄化装置も公知である。

【0004】最初にあげた種類の排気ガス浄化装置は欧州特許出願公開第0773354号明細書に記載されており、そこでは内燃機関の排気ガスの浄化に用いられる。アンモニアを発生する触媒装置は三元触媒により形成され、この三元触媒は、濃厚運転では排気ガスに含

れている窒素酸化物及び水素からアンモニアを合成する。こうして発生されるアンモニアは後に接続される触媒装置において吸着され、それにより一時貯蔵される。内燃機関の希薄運転の時間に三元触媒は、排気ガスに含まれる窒素酸化物を後に接続される第2の触媒装置へ通し、そこでアンモニアが再び遊離されて、還元反応用の還元剤として用いられ、この還元反応により窒素酸化物がアンモニアを酸化しながら窒素に変換される。両方の触媒装置は、前記の機能を果たすための適当な触媒材料例えば三元触媒用のパラジウム（Pd）又はセリウム（Ce）、及び銅（Cu）、鉄（Fe）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）及び／又はロジウム（Rh）で被覆されるゼオライト、酸化珪素、酸化アルミニウム及び／又は酸化チタンの材料を、アンモニアを吸着しかつ酸化する触媒装置のために含んでいる。希薄運転において一時貯蔵されているアンモニアが使い果たされると、濃厚運転へ切換えられる。この装置の難点は、濃厚運転では著しく少ない窒素酸化物が排気ガスに含まれ、従ってそれに応じて少ないアンモニアが発生されるか、又は特定のかんりの量のアンモニアを得るため、燃料消費に関しては不利な濃厚運転を比較的長い間行わねばならないことである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】自動車機関排気ガスのような燃焼廃ガスの窒素酸化物含有量を効果的にかつ比較的僅かな費用で減少し、燃焼過程をできるだけ高い希薄運転比率で行う、最初にあげた種類の排気ガス浄化装置の提供が、技術的問題として本発明の基礎になっている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1の特徴を持つ排気ガス浄化装置の提供によってこの問題を解決する。この装置では、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニアを発生する触媒装置の前に、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を一時貯蔵しかつ濃厚な排気ガス組成では前もって一時貯蔵されている窒素酸化物を再び遊離する触媒装置が接続されている。前に接続されるこの触媒装置は、例えば従来の窒素酸化物吸着触媒により形成することができ、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を吸着し、濃厚な排気ガス組成では吸着されている窒素酸化物を再び脱着する。この触媒装置において、希薄な排気ガス即ち濃厚燃焼運転におけるより著しく多くの窒素酸化物が生じる燃焼過程の希薄運転では、比較的多量の窒素酸化物が一時貯蔵可能である。この触媒装置が一時貯蔵される窒素酸化物で飽和されると、引続く希薄運転では、排気ガスに含まれる窒素酸化物が、希薄運転においてほぼ受動的なままでありかつアンモニアを発生する触媒装置を通して、アンモニアを一時貯蔵する触媒装置へ達し、そこで一時貯蔵されかつ還元剤として作

用するアンモニアを遊離しながら窒素に還元される。濃厚な排気ガス組成即ち燃料に富んだ理論比以上の混合気で行われる燃焼過程では、先行する希薄運転中に上流の触媒装置に一時貯蔵されていた窒素酸化物が遊離され、続く触媒装置においてアンモニアの発生に利用され、それからこのアンモニアが下流の触媒装置において一時貯蔵される。

【0007】希薄運転において濃厚運転におけるより著しく多い量で生じて一時貯蔵されるこの窒素酸化物の利用により、濃厚燃焼を行うそれぞれの段階において適量

【0008】本発明の有利な実施例が図面に示されており、以下に説明される。

【0009】

【実施例】図には例えば自動車機関のような内燃機関1が概略的に示され、その排気系に排気ガス浄化装置が組込まれ、図示するように3つの前後に直列接続される触媒装置2、3、4及びここでは関係ないので図示していない別の構成素子を必要に応じて含んでいる。3つの触媒装置は、流れ方向に見て窒素酸化物吸着触媒2、この後に接続されるアンモニア発生触媒3及びそれに続くアンモニア吸着触媒4である。3つの触媒装置2、3、4は従来の構造であり、それぞれ果たすべき機能に適した触媒材料を含んでいるが、これは上記の従来技術から公知であり、従ってこれ以上説明しない。アンモニアを発生する触媒装置3のために例えば白金触媒材料を使用することができ

【0010】図1は希薄運転段階中の状況を示している。この希薄運転では機関1は理論比以下の燃料比率即ち酸素に富んで運転される。その結果生じる希薄な排気ガス組成は比較的少量の窒素酸化物を含んでいる。窒素酸化物に富む排気ガスは窒素酸化物吸着触媒2へ達し、この触媒2が著しい量の窒素酸化物を吸着し、従って一時貯蔵することができる。窒素酸化物がこの触媒2により吸着されない場合、特に触媒2がその窒素酸化物貯蔵能力に達した場合、窒素酸化物は排気ガスと共に、この希薄運転段階では受動的なままであるアンモニア発生触

媒3を更に通って、続く触媒装置4へ達する。この触媒装置4において、先行する濃厚運転段階中に吸着され従って一時貯蔵されていたアンモニアが脱着されて、還元剤として作用し、それにより排気ガスに含まれる窒素酸化物が窒素に還元される。この反応の際同時にアンモニアが酸化される。この触媒装置4から出る排気ガス5は、従って窒素酸化物を除去されている。

【0011】図2は、機関の濃厚運転の段階即ち理論比以上の燃料比率を持つ運転を示している。この運転態様では、希薄運転に比較して少ない窒素酸化物比率が機関排気ガス中に生じる。濃厚運転段階中に窒素酸化物吸着触媒2は脱着運転で動作し、それにより先行する希薄運転段階中にこの触媒に一時貯蔵されていた窒素酸化物の少ない排気ガス流と共に次のアンモニア発生触媒装置3へ達する。この触媒装置3は、濃厚運転中に能動的にアンモニアを発生する装置として作用し、供給される排気ガスに含まれている成分から、特に窒素酸化物及び濃厚な排気ガス中に存在する水素を利用して、アンモニアを合成する。このアンモニア発生のため、この濃厚運転段階で機関1から放出される窒素酸化物のみならず、先行する希薄運転中に機関1の多量の窒素酸化物放出により窒素酸化物吸着触媒2に一時貯蔵されていた窒素酸化物も付加的に利用されるので、それに応じて多くのアンモニアが得られ、それから後に接続される触媒装置4において吸着により一時貯蔵され、従って次の希薄運転段階のために窒素酸化物還元用還元剤として利用可能である。

【0012】図示した3つの触媒装置2、3、4の1つ又は複数、又は3つの触媒装置2、3、4の上流、下流及び／又は中間に設けることができる付加的な排気ガス浄化素子へ、必要に応じて従来の方式の別の排気ガス浄化機能を与えることができるのは明らかである。更に窒素酸化物吸着触媒2の貯蔵能力とアンモニア吸着触媒4の貯蔵能力とを互いに合わせて、濃厚運転段階中に一時貯蔵される窒素酸化物を使用して触媒装置3中に発生されるほぼ全部のアンモニアを、アンモニア吸着触媒4により一時貯蔵できることも明らかである。

【0013】上記の説明から明らかなように、機関1が交互に濃厚運転段階及び希薄運転段階で運転されると、それに付属する排気ガス浄化装置のため、高い希薄運転比率で連続的に少ない窒素酸化物放出で機関1を運転することができる。なぜならば、前もって窒素酸化物吸着触媒2に一時貯蔵された窒素酸化物が遊離され、この触媒2を使用して後に接続される触媒装置3において適量な量のアンモニアが発生されるまで、機関の濃厚運転を維持しさえすればよいからである。このために必要な時間は、窒素酸化物吸着触媒2を使用することなく同じ量のアンモニアを発生するために必要な時間より著しく短い。なぜならば、窒素酸化物触媒2は、濃厚運転される機関1より速く特定量の窒素酸化物を利用可能にするか

5

らである。更に強調すべきことは、本発明による排気ガス浄化装置では、例えば排気系へのアンモニアの外部からの噴射により窒素還元剤の外部供給は必ずしも必要でなく、いずれにせよ付加的な補助手段とみなされることである。

【0014】従って有利な実施例の上記の説明からわかるように、本発明による排気ガス浄化装置は、例えば内

6

燃機関又は暖房装置のような燃焼装置の燃料消費によって最適な運転を僅かな窒素酸化物で可能にする。

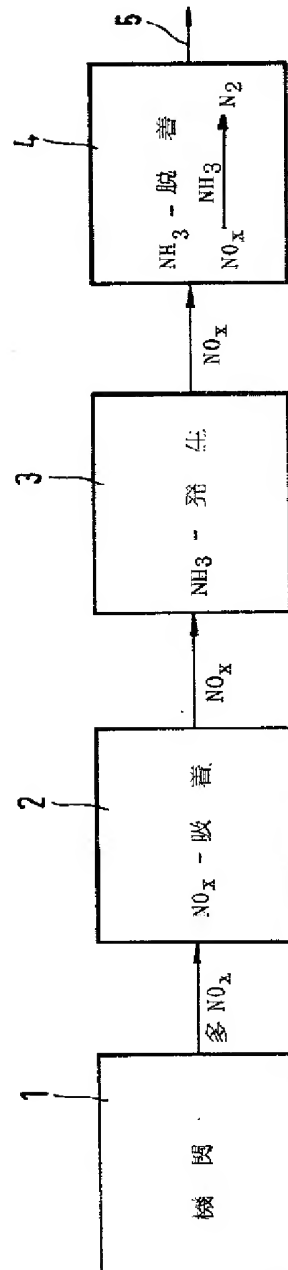
【図面の簡単な説明】

【図1】希薄運転段階にある付属の排気ガス浄化装置を持つ内燃機関の概略的なブロックダイヤグラムである。

【図2】濃厚運転段階にある図1の排気ガス浄化装置を持つ内燃機関の概略的なブロックダイヤグラムである。

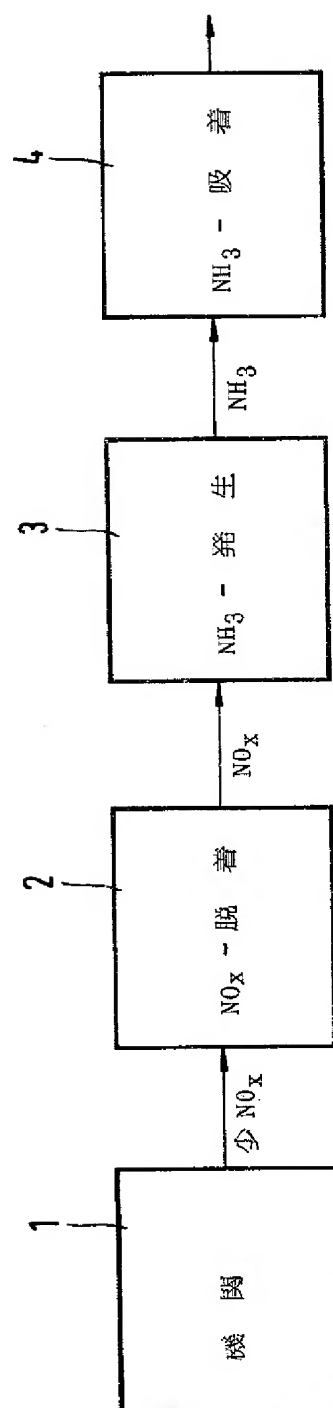
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG. 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
)

識別記号

F I

テーマコード(参考)

F 0 1 N 3/24

B 0 1 D 53/36

1 0 1 A

(72)発明者 ベルント・クルツチュ  
ドイツ連邦共和国デンケンドルフ・アイヒ  
エンドルフシュトラッセ 8

(72)発明者 デイルク・フオイクトランデル  
ドイツ連邦共和国コルンタールーミュンヒ  
ンゲン・ヴァイリムドルフエル・シュトラ  
ッセ 7

**PAT-NO:** JP02000027634A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2000027634 A  
**TITLE:** EXHAUST EMISSION CONTROL  
DEVICE FOR REDUCING  
DISCHARGE OF NITROGEN OXIDE  
**PUBN-DATE:** January 25, 2000

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
KONRAD, BRIGITTE	N/A
KRUTZSCH, BERND DR	N/A
VOIGTLAENDER, DIRK	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
DAIMLERCHRYSLER AG	N/A

**APPL-NO:** JP11162840  
**APPL-DATE:** May 7, 1999

**PRIORITY-DATA:** 9819820828 (May 9, 1998)

**INT-CL (IPC):** F01N003/28 , B01D053/86 ,  
B01D053/94 , F01N003/08 ,  
F01N003/24

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust

emission control device capable of performing the composition process at a lean operation ratio as high as possible while effectively reducing the nitrogen oxide content contained in the combustion waste gas such as the exhaust of internal combustion engine for vehicle at a relatively low cost.

SOLUTION: An exhaust emission control device for internal combustion engine has a first catalyst device 3 for generating ammonia  $\text{NH}_3$  from an exhaust gas component in the case of the thick exhaust gas composition and a second catalyst device 4 connected behind of a the first catalyst device 3. The second catalyst device 4 temporarily stores the ammonia generated by the first catalyst device 3 in the case of thick exhaust gas composition, and on the other hand, in the case of the lean exhaust gas composition, the ammonia temporarily stored in the nitrogen oxide  $\text{NO}_x$  contained in the exhaust gas is used as a reducing agent so as to react for reduction. With this structure, a third catalyst device 2 connected ahead of the first catalyst device 3 temporarily stores the nitrogen oxide contained in the exhaust gas in the case of lean exhaust gas composition, and on the other hand, in the case of thick exhaust gas composition, the previously and temporarily stored nitrogen oxide is liberated again.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO